

(1) Page 1, column 1, lines 21-26

The present invention relates to a semi-glossy cellular polyester film which is capable of freely controlling its film surface roughness, slipping property, light transmittance, light scattering power and the like, and which is excellent in printability, writability, dimensional stability, mechanical properties and light resistance, and to a preparation method of the film.

(2) Page 4, column 7

What we claim is:

1. A cellular polyester film characterized in that said film is a biaxially stretched film of a uniform polymer mixture comprising mainly polyethylene terephthalate recurring units, and a polystyrene having a second order transition temperature of not less than 75°C in a ratio of 3-45% (by weight) based on the polyester, and an inert inorganic compound having an average particle size of 1-20 μm in a ratio of 0.01-30% (by weight) based on the polymers, and in that said film has a number of fine voids uniformly.

⑫特許公報(B1)

昭54-29550

⑤Int.Cl.²

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

⑭公告 昭和54年(1979)9月25日

B 29 D 27/00

104

25(5)H.522

2114-4F

B 29 D 7/24

25(5)K 4

発明の数 2

(全 5 頁)

1

2

⑭空泡含有ポリエステルフィルム

審 判 昭49-3252

⑮特 願 昭45-127133

⑯出 願 昭45(1970)12月28日 5

⑰発 明 者 吉村正平

犬山市大字木津字前畑344

同 黒木毅

同所

同 家城博

同所

同 御子勉

同所

⑱出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜2の1の9

⑲引用文献

英国特許 951768

英国特許 1090059

発明の詳細な説明

本発明はフィルム表面の粗面度、滑り性、光線透過率、光散乱性などが自由に調節することが可能であり、印刷性、描画性にすぐれ、かつ寸法安定性、力学特性、耐光性にすぐれた半光沢の空泡含有ポリエステルフィルムならびに同フィルムの製造方法に関する。

即ち、本発明は、主としてエチレンテレフタレートくり返し単位から構成されたポリエステルに、二次転移点温度が75℃以上のポリスチレンを該ポリエステルに対し3～45(重量)％および平均粒径1～20μの不活性無機化合物を重合体に対し0.01～30(重量)％均一に混合された重合体混合物であつて2軸配向され、かつ微細な空泡を均一に多数有する空泡含有ポリエステルフィルムである。

別の発明は、主としてエチレンテレフタレートくり返し単位から構成されたポリエステルに、二

次転移点温度が75℃以上のポリスチレンを該ポリエステルに対し3～45(重量)％配合し、さらに平均粒径1～20μの不活性無機化合物を重合体に対し30(重量)％以下配合するかまたは配合されていない、重合体混合物を溶融押出することにより未延伸フィルムを成形し、かかる未延伸フィルムを、上記ポリエステルの2次転移点温度以上であつ上記ポリスチレンの2次転移点温度+5℃以下の温度範囲でフィルムの一方向あるいは同時に2軸方向に2.5～5.0倍延伸し、一方向に延伸した場合はさらに前段延伸の直角方向に上記ポリエステルの2次転移点温度以上であつてかつ上記ポリスチレンの2次転移点温度+10℃以下の温度範囲で2.5～5.0倍延伸し、さらに必要に応じて最終の延伸温度以上であつ上記ポリエステルの融点-10℃の温度範囲で熱固定を行なうことにより空泡を含有するポリエステルフィルムの製造法である。

従来表面が粗面化され、光線透過率の小さい半透明ないし不透明フィルムはトレーシング、文具、リコピー、装飾用、金属蒸着用基材などの特殊用途に対して、プラスチックフィルム特有の特性が発揮され、多く使用されている。しかしこれらの例えば下記の如き方法には製造上物性に関して多くの問題点を含んでいる。

- (1) 表面を薬液処理により粗面にする方法：特公昭38-13785号公報、特公昭44-29385号公報。
- (2) エンボスにより粗面を得る方法：特公昭35-3702号公報。
- (3) 表面を機械的に処理して粗面を得る方法：特公昭36-17285号公報、特公昭37-5569号公報。

本発明はこの様な付加的な工程を要せず、常法公知の装置により、表面の粗さと内部構造が自由に調節することが可能であるため、光線透過率、光散乱性、光沢などの光学的特性を所望の値に調

3

節することが可能となり、滑り性、描画性、印刷性、金属蒸着性にも優れ、更に力学特性(特に腰寸法安定性など)ポリエステルフィルムの特性は保持することが出来る改良された熱可塑性フィルムの製造が可能になる。

本発明の特徴はポリエステルに対しポリスチレンと、少量の無機化合物を添加することであり、延伸温度がポリエステルの T_g 以上であるため、製膜性は容易であり、高速延伸が可能になる。

上記の如き本発明フィルムの特性は未延伸膜中に分散しているポリスチレン、無機化合物とポリエステルの相乗効果により生じ、その混合比、延伸温度、延伸速度、延伸倍率により任意に変化させることが可能になる。

本発明において使用するポリエステルは主としてエチレンテレフタレートくり返し単位から構成されたものであり、かつそのエチレンテレフタレート単位は該ポリエステル中で85%以上を占めており、かつ融点が 250°C 以上のものである。極限粘度は目的とするフィルムの性能により異なるが通常 $0.55\sim 0.70$ (溶媒:テトラクロロエタン-フェノール系で測定)である。またポリスチレンはそのくり返し単位の90%以上がスチレン単位であり、2次転移点温度が 75°C 以上のものである。ポリスチレンの極限粘度は通常 $0.60\sim 0.80$ 程度である。2次転移点温度は、重合体の線膨張又は比熱の温度に対する曲線をプロットし、曲線に屈折または不連続な点が生ずる温度を記録して定める。また使用する無機化合物は重合体に対して不活性な無機化合物であり、その粒子径は平均 $1\sim 20\mu$ のものである。チタン、カルシウム、ケイ素、バリウムの化合物が好適であり、典型的なものとしては二酸化チタン、二酸化ケイ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどを示すことができるが他に、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸カルシウムなどがあり、またさらに他のものも使用することができる。その添加量はポリエステルとポリスチレンの合計量に対し $0.01\sim 30$ (重量)%であるが、好ましくは $0.02\sim 10.0$ %添加することにより、良好な表面状態のフィルムが得られる。無機化合物の添加の方法は、ポリエステルあるいはポリスチレンの重合の過程において添加する方法が均一分散を行なうためには特に好ましいが、未延伸フィルムを

4

押出成形するまでの任意の工程で添加することができる。またこれらの重合体組成物の他に他の重合体、帯電防止剤、滑剤、防曇剤、染料、顔料等を含有させてもよい。

5 このようにして混合された組成物は、通常ポリエステルフィルムを製造するのに使用するTダイス法あるいはインフレーション法により未延伸フィルムを成形し、ポリスチレンおよび無機化合物は未延伸フィルム中に均一に分散される。続いて該未延伸フィルムは1軸或いは2軸方向に延伸が行なわれる。延伸温度はポリエステルの2次転移点温度とポリスチレンの2次転移点温度 $+5^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、フィルムの一方向、或いは2軸方向に同時に $2.5\sim 5.0$ 倍延伸し、一方向に延伸した場合は更にポリエステルの2次転移点温度とポリスチレンの2次転移点温度 $+10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において $2.5\sim 5.0$ 倍延伸する。延伸温度は上記温度範囲において行なわれるが、好ましくはポリエステルの2次転移点温度と該2次転移点温度 $+30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において延伸することが良好な表面状態と外観が得られるので好ましい。

ポリスチレンの添加量は 3.0% 以下では十分な光散乱性が得られず、 45% 以上ではポリエステルフィルム独自の特性が低下するため、本発明の目的とは別のものとなる。ポリスチレンは成形フィルム中に数 μ 以下の粒子径で均一に分散しており、延伸はフィルムの主要部を占めるポリエステルの2次転移点温度以上の温度で行なわれるため延伸に大きな張力が要せず、延伸を高速で行つても延伸中の破断は少ない。

さらに、延伸温度がポリスチレンの2次転移点温度の近傍或いはそれ以下であるため、フィルムの延伸過程で生じた純ずり変形力に抗して鋼体的に作用し、従つてポリスチレン粒子とポリエステル組成間にずり変形力の方向に空隙を生じ、適度の不透明性が得られる。この様に生じた空隙は空隙の発生原因から推定される如く、ポリスチレン粒子に対してフィルム面内の方向に生じ、フィルム面に垂直方向には生じない。従つてこの空隙は延伸後緊張状態で熱固定を行つても或いは外力の印加によつても殆んど消失し難い特徴を有している。

無機化合物の添加量は $0.015\sim 10\%$ が望ましい。これらの添加物は延伸フィルムの表面に微

5

な凹凸を形成し、ポリスチレン粒子にもとづく発泡効果と相乗的な作用により、延伸フィルム表面の粗面度、光線透過率、光線内部散乱率を任意に調節することが可能になる。

この様に本発明の特徴はポリスチレンによる発泡効果と、無機化合物の微粉末による表面効果との相乗効果により、フィルム特性を目的に応じて変化する点にある。かくして得られたフィルムはそのままでもポリエステル優れた特性により、実用に供されるが、必要に応じて最終延伸温度と

ポリエステルの融点以下10℃の温度範囲において熱固定を行うことにより寸法安定性、力学特性、耐候性、印刷性などポリエステルフィルム特有の特性も保持される。

この様にして得られた半光沢フィルムは、ポリエステルフィルムにおいて通常用いられる用途の外に、種々の美観を目的とした用途に用いることが出来る。例えば金属蒸着を行つた場合、フィルムの表面が粗面であるため半光沢の金属蒸着フィルムが得られる。

以下に本発明をさらに具体的に示すため実施例を記す。

なお、実施例中の諸特性値の測定方法は次のとおりである。

○散乱光透過率と霞度

積分球式光線透過率測定装置により入射光量 T_1 、全光線透過量 T_2 、装置による散乱光量 T_3 、装置と試験片による散乱光量 T_4 を測定し次式により算出する。

$$\text{○散乱光透過率 } T_d = \frac{T_4 - T_3(T_2/T_1)}{T_1} \times 100\%$$

$$\text{○霞度 (Haze) } H = \frac{T_d}{T_t} \times 100\%$$

$$(\text{但し } T_t = \frac{T_2}{T_1} \times 100)$$

○光沢

東洋精機社製グロスメーターによりJIS-Z-874の方法に準じて入射角、反射角45°で黒色標準ガラス板を基準にして測定。

○摩擦係数

ASTM-D-1894の方法により測定した動摩擦係数。

○抗張力(Kg/mm^2)

東洋測器社製テンシロンにより試料巾20mm、引張速度200mm/minで求めた応力-歪曲線にお

6

ける破断点の強度を示す。

○熱収縮率

無張力状態で100℃の雰囲気中で1時間保持した後の収縮率。

5 実施例 1

ポリエチレンテレフタレート(極限粘度0.62)(2次転移点温度69℃)に対してポリスチレン(電気化学株式会社製Type HRM)(2次転移点温度95℃)を7%(重量)添加し、更に平均粒径3μmの二酸化硅素(富士デグイソン株式会社製266)を0.02%(重量)添加、混合乾燥したのち溶融押出機によりT型ダイを用いて押し出し厚さ200μmの未延伸フィルムを得た。該未延伸フィルムを引きつづき80℃に加熱された周速の異なるロール間において縦方向に3.3倍延伸し、続いて雰囲気温度90℃のテンター内で横方向に3.2倍の倍率で延伸した。最終引取速度は30m/minであつた。延伸後のフィルムは続いて熱固定炉において定長状態で徐々に昇温を行い、最高200℃で熱固定を行つた。得られたフィルムは諸特性を表-1の①に示す如く従来のポリエステルフィルムに比較して表面光沢が小さく白色半透明の外観を呈していた。

該フィルムは表面が半光沢であり、従来のポリエステルフィルムとは異なつた多くの用途に用いられる。

実施例 2

実施例1においてポリスチレンの添加量を3.5%(重量)とし、二酸化硅素の添加量を0.05%とした他は同例の条件と同様の方法で2軸延伸フィルムを得た。このフィルムの諸特性を表-1の②に示す。

比較例 1

実施例1においてポリスチレンの添加量を12.5%(重量)とし、更に二酸化硅素の添加は行わず、未延伸フィルムの厚さが290μmとした以外は同例の条件と同様の方法で2軸延伸フィルムを得た。このフィルムの諸特性を表-1の③に示す。

実施例 3

ポリエチレンテレフタレート(極限粘度0.60)(2次転移点温度69℃)に対してポリスチレン(電気化学株式会社製Type HRM)(2次転移点温度95℃)を7.0%(重量)添加し更に平均粒径3~7μmの二酸化硅素を2.0%(重量)添加混合し、

7

乾燥したのち溶融押出機によりT型ダイを用いて押出し、厚さ290 μ の未延伸フィルムを得た。該未延伸フィルムを引きつづき80℃に加熱された周速の異なるロール間において縦方向に3.5倍延伸し続いて90℃に保持されたテンター内で横方向に3.2倍延伸した。最終引取速度は30m/分であつた。延伸後のフィルムは続いて熱固定炉において定長状態で徐々に昇温を行い、最高200℃で熱固定を行つた。得られたフィルムの諸特性を表-1の④に示す。

実施例 4

ポリエチレンテレフタレート(極限粘度0.59) \times

8

※(2次転移点温度69℃)に対してポリステレン(電気化学株式会社製Type HRM)(2次転移点温度95℃)を15%(重量)添加、更に粒径3 μ の二酸化硅素を0.02%添加、混合し、乾燥したのち、溶融押出機によりT型ダイを用いて押出し、厚さ350 μ の未延伸フィルムを得た。該未延伸フィルムを引きつづき90℃に加熱された周速の異なるロール間において縦方向に3.5倍延伸し、続いて100℃に保持されたテンター内で横方向に3.2倍延伸した。最終引取速度は35m/minであつた。このフィルムの諸特性を表-1の⑤に示す。

表 - 1

		① 実施例 1	② 実施例 2	③ 比較例 1	④ 実施例 3	⑤ 実施例 4
ポリステレン	添加%	7.0	3.5	12.0	7.0	15.0
無機化合物	添加%	0.02	0.05		2.0	0.02
厚み	μ	22	22	25	25	30
散乱光透過率	%	18	29	13	17	15
霞度(Haze)	%	89	85	95	91	94
光沢		135	140	78	50	43
摩擦係数		0.32	0.5	0.3	0.31	0.34
抗張力 (Kg/mm ²)	MD	20	19	17	20	16
	TD	21	20	19	21	18
熱収縮率 (%)	MD	1.0	0.9	1.0	1.1	0.9
	TD	1.1	1.0	1.2	1.0	1.0
外觀		半透明	半透明	白色パール様光沢	半透明	不透明
		半光沢	半光沢		半光沢	半光沢

(注) MD:長さ方向

TD:幅方向

⑦特許請求の範囲

1 主としてエチレンテレフタレートくり返し単位から構成されたポリエステルに、2次転移点温度が75℃以上のポリステレンを該ポリエステルに対し3~45(重量)%および平均粒径1~20 μ の不活性無機化合物を重合体に対し0.01~30(重量)%均一に混合された重合体混合物であつて2軸配向され、かつ微細な空泡を均一に多数有することを特徴とする空泡含有ポリエステルフィルム。

2 主としてエチレンテレフタレートくり返し単位から構成されたポリエステルに、2次転移点温

度が75℃以上のポリステレンを該ポリエステルに対し3~45(重量)%、平均粒径1~20 μ の不活性無機化合物を重合体に対し0.01~30(重量)%配合した重合体混合物を溶融押出することにより未延伸フィルムを成形し、かかる未延伸フィルムを、上記ポリエステルの2次転移点温度以上でかつ上記ポリステレンの2次転移点温度+5℃以下の温度範囲でフィルムの一方向あるいは同時に2軸方向に2.5~5.0倍延伸し、一方向に延伸した場合はさらに前段延伸の直角方向に上記ポリエステルの2次転移点温度以上であつてかつ上記ポリステレンの2次転移点温度+10℃

9

以下の温度範囲で2.5～5.0倍延伸し、さらに必要に応じて最終の延伸温度以上でかつ上記ポリエステル融点-10℃の温度範囲で熱固定を行な

10

うことを特徴とする空泡を含有するポリエステルフィルムを製造する方法。